WO 2005/040704

5

10

- 15

20

25

30

10/573911

PCT/FR2004/050502

Procédé et appareil pour la production de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation cryogénique

La présente invention est relative à un procédé et à une installation pour la production de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation cryogénique.

De tels procédés sont couramment alimentés par un mélange gazeux contenant du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du méthane et d'autres impuretés provenant d'une unité de production telle qu'un reformeur, une unité d'oxydation partielle ou une autre unité pour la production de gaz de synthèse.

Le mélange gazeux est séparé dans une unité de distillation cryogénique pour former du monoxyde de carbone et/ ou de l'hydrogène et/ou un mélange de ces deux gaz, par exemple avec un rapport hydrogène : monoxyde de carbone différent de celui du mélange d'alimentation.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^{ème} édition, Volume A12, page 271 décrit un procédé de lavage au méthane dans lequel une partie du monoxyde de carbone est recyclé en permanence comme reflux à la colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane.

L'unité de distillation cryogénique est limitée dans la mesure où elle ne peut fonctionner quand la quantité de gaz d'alimentation tombe en dessous d'une valeur donnée. Ainsi, si de petites quantités de produit sont requises, l'unité fonctionne avec le débit de gaz d'alimentation minimal possible et les excédents des produits sont mis à l'air et brûlés. Il est possible de réduire la charge minimale de fonctionnement de l'unité en remplaçant les plateaux de distillation par des garnissages structurés. Or, même avec les garnissages, la réduction de charge maximale possible reste dans le voisinage de 50%.

Tout en réduisant les effets néfastes de ces pratiques, la présente invention vise à opérer l'unité de distillation cryogénique avec plus d'efficacité et améliorant les aspects environnementaux.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé pour la production de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation cryogénique comprenant les étapes de :

10

15

20

25

30

()

- i) produire un mélange d'alimentation comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans un appareil de production;
- ii) séparer le mélange d'alimentation comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène par distillation cryogénique dans une unité de séparation comprenant au moins une colonne ;
- iii) recueillir du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène et/ou un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone de l'unité de séparation;
- iv) selon un premier mode d'opération, envoyer une première quantité de mélange d'alimentation à séparer à l'unité de séparation ;
- v) selon le premier mode d'opération, produire une quantité d'un produit final pouvant être du monoxyde de carbone, de l'hydrogène ou un mélange des deux;
- vi) selon un deuxième mode d'opération, envoyer une deuxième quantité de mélange d'alimentation à séparer de l'appareil de production à l'unité de séparation, réduite par rapport à celle envoyée pendant le premier mode d'opération;
- vii) selon le deuxième mode d'opération, produire une quantité du produit final, réduite par rapport à celle produite pendant le premier mode d'opération :
- viii) selon le deuxième mode d'opération, dériver de l'unité de séparation au moins un gaz de recyclage contenant du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène et/ou du méthane et ayant une composition différente de celle de la composition du mélange d'alimentation envoyé à l'unité de séparation selon le premier mode d'opération et envoyer au moins un gaz de recyclage à l'unité de séparation pour y être séparé et;
- ix) selon le deuxième mode d'opération, modifier le débit et la composition du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production en fonction du débit et de la composition du au moins un gaz de recyclage.

10

15

20

25

30

Selon d'autres aspects facultatifs :

- le mélange d'alimentation contient jusqu'à 10% molaires de méthane et/ou jusqu'à 10% molaires d'azote et/ou jusqu'à 10% molaires d'autres impuretés;
- un (le) gaz de recyclage contient au minimum 5% mol. de monoxyde de carbone ;
 - un (le) gaz de recyclage contient au minimum 25% mol. d'hydrogène ;
- au moins un gaz de recyclage est recyclé uniquement pendant le deuxième mode d'opération quand le besoin d'un des produits tombe en dessous d'un seuil ;
- l'unité de séparation contient une colonne de lavage au méthane et/ou une colonne de lavage à l'azote et/ou une colonne de lavage au monoxyde de carbone et/ou une colonne d'épuisement et/ou une colonne de distillation ;
- la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la composition en monoxyde de carbone de la deuxième quantité de mélange d'alimentation baisse si le gaz de recyclage est plus riche en monoxyde de carbone que la première quantité de mélange d'alimentation et/ou de sorte que la composition en monoxyde de carbone de la deuxième quantité de mélange d'alimentation augmente si le gaz de recyclage est moins riche en monoxyde de carbone que la première quantité de mélange d'alimentation ;
- la composition du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la composition en hydrogène de la deuxième quantité de mélange d'alimentation baisse si le gaz de recyclage est plus riche en hydrogène que la première quantité de mélange d'alimentation et/ou de sorte que la composition en hydrogène de la deuxième quantité de mélange d'alimentation augmente si le gaz de recyclage est moins riche en hydrogène que la première quantité de mélange d'alimentation ;
- la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que le débit du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation ne diffère pas du débit envoyé pendant le premier mode de plus que 50%, de préférence de plus que 30%;

10

15

20

25

30

- la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la teneur en monoxyde de carbone du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation ne diffère pas la teneur en monoxyde de carbone du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation envoyé pendant le premier mode de plus ou moins 5% mol., de préférence de plus ou moins 3% mol;
- la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la teneur en hydrogène du mélange d'alimentation rentrant dans la boîte froide ne diffère pas la teneur en hydrogène du mélange d'alimentation rentrant dans la boîte froide envoyé pendant le premier mode d'opération de + ou 10%;
- la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production est modifiée pendant le deuxième mode d'opération en modifiant le fonctionnement de l'appareil de production ;
- on modifie le fonctionnement de l'appareil de production par les moyens suivants :
 - i) en variant le rapport de vapeur carbone dans le cas où l'appareil de production comprend un reformeur de méthane à la vapeur et/ou
 - ii) en variant la température d'opération d'au moins un élément de l'appareil, éventuellement la température de réaction du reformeur et/ou
 - iii) en variant le débit de dioxyde de carbone recyclé d'un appareil d'épuration en dioxyde de carbone vers un reformeur et/ou
 - iv) en variant un débit alimentant l'appareil de production et/ou
 - v) en variant le rapport oxygène/carbone (dans le cas où l'appareil de production fonctionne par oxydation partielle).

Selon un autre aspect de l'invention, il est prévu une installation de production d'hydrogène et/ou de monoxyde de carbone et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, par séparation, éventuellement par distillation cryogénique, d'un mélange d'alimentation contenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène comprenant un appareil de production pour produire le mélange d'alimentation, des moyens pour envoyer le mélange d'alimentation à une unité de séparation, des moyens pour recueillir de

l'hydrogène et/ou du monoxyde de carbone et/ou un mélange des deux dérivé de l'unité de séparation comme produit(s), des moyens pour dériver au moins un gaz de recyclage de l'unité de séparation, des moyens pour envoyer le gaz de recyclage en amont de l'unité de séparation pour être séparé avec le mélange d'alimentation provenant de l'appareil de production et des moyens pour modifier le débit et la composition du mélange d'alimentation en modifiant le fonctionnement de l'appareil de production en fonction du débit et de la composition du au moins un gaz de recyclage.

Selon d'autres aspects facultatifs, l'installation comprend ;

5

10

15

20

25

30

- des moyens pour détecter la composition et le débit d'au moins un gaz de recyclage et du mélange d'alimentation ;
- des moyens pour déclencher le recyclage d'au moins un gaz de recyclage si le besoin de produit réduit en dessous d'un seuil et des moyens pour arrêter le recyclage du au moins un gaz de recyclage si le besoin du même produit augmente au delà d'un seuil (du seuil).

Ceci permet également de réduire le débit de gaz d'alimentation envoyé à l'unité de distillation si les besoins de produits sont réduits.

L'invention sera décrite en plus de détails en se référant à la Figure 1 qui est un dessin schématique d'un appareil selon l'invention.

La Figure 1 représente une installation selon l'invention comprenant un appareil de production de gaz de synthèse et un appareil de production de monoxyde de carbone et d'hydrogène. L'appareil de production 9 est constitué dans cet exemple par un reformeur de méthane à la vapeur SMR et un appareil d'épuration en CO2 MDEA qui sert à épurer le gaz de synthèse produit par le reformeur.

L'appareil de séparation (BF) de monoxyde de carbone et d'hydrogène peut fonctionner par distillation, par exemple par lavage au méthane, condensation partielle ou tout autre moyen connu.

Un débit de méthane 1 désigné débit d'alimentation est envoyé à un reformeur à vapeur de méthane SMR. Le reformeur SMR est également alimenté par un débit de vapeur d'eau S. Un débit de gaz de synthèse GS est produit par le reformeur SMR. Le reformage du méthane est une réaction endothermique, par conséquent il faut donner de l'énergie sous forme de chaleur pour chauffer le four.

()

5

10

15

20

25

30

Cette chaleur est apportée principalement par deux sources de carburant F:

- les gaz de purge de l'unité comme le résiduaire de PSA ou le gaz de flash de la boite froide

- le gaz naturel

Le gaz de synthèse GS est ensuite envoyé à un appareil d'épuration en CO₂ MDEA, qui opère par exemple selon le procédé méthanol di-éthanol amine ou par lavage au méthanol. Le reformeur SMR peut être remplacé dans l'appareil de production de gaz de synthèse 9 par un autre type d'appareil tel qu'un reformeur autothermique ou un appareil à oxydation partielle.

L'appareil d'épuration en C0₂ MDEA produit un débit de gaz de synthèse 3 dépourvu en CO₂ et un débit enrichi en C0₂ 2. Le débit enrichi en C0₂ 2 peut être recyclé vers le reformeur SMR après compression dans un compresseur.

Le débit 3 préalablement traité (par séchage et décarbonatation finale) est envoyé à une boîte froide BF où il est refroidi et séparé par distillation pour former un débit 5 riche en monoxyde de carbone, un débit 8 riche en hydrogène et éventuellement un mélange des deux composants (Oxogas, non-illustré) et/ou du méthane et/ou de l'azote. Une partie 7 du gaz 5 sert de produit riche en monoxyde de carbone.

Les principaux paramètres agissant sur la qualité et la quantité du gaz de synthèse 3 produit en sortie de l'appareil d'épuration MDEA sont :

- le rapport entre la vapeur et la quantité de carbone dans le carburant S/C (appelé communément rapport vapeur carbone)
 - la température T de la réaction ou du four
 - débit 2 du recyclage de CO₂
 - débit 1 d'alimentation

A des fins de simplification, le raisonnement se fera à iso-pression.

Le tableau suivant indique les tendances majeures avec leurs effets sur la qualité et la quantité de production de gaz de synthèse 3 à la sortie de l'appareil d'épuration MDEA.

S/C	т	Q recyclage CO ₂	Q Alimentation	Q Gaz de synthèse 3 produit	Rapport H2/CO dans le gaz de synthèse 3 produit	CH4 dans gaz de synthèse 3 produit
\rightarrow	7	→	→	→	71	71
\rightarrow	71	→	→	→	מ	Я
Ŋ	→	→	→	→	7	71
71	→	→	→	→	71	Я
→	→	71	→	→	71	→
→	→	71)	→	7	→
→	→	. >	א	א	→	→
→	→	→	71	71	→	→

Ainsi, si le rapport entre la vapeur et la quantité de carbone dans le carbone S/C est constant, la température T de la réaction ou du four augmente, alors que le débit 2 du recyclage de CO₂ et le débit d'alimentation 1 sont constants, le rapport H₂/CO dans le gaz de synthèse 3 baissera de même que la quantité de méthane dans le gaz de synthèse 3.

En modifiant le rapport entre la vapeur et la quantité de carbone dans le carbone S/C et/ou la température T de la réaction ou du four et/ou le débit du recyclage de CO₂ et/ou le débit d'alimentation, il est possible de modifier le rapport de H₂/CO dans le gaz de synthèse 3 produit et/ou la quantité de méthane dans le gaz de synthèse 3 produit, ainsi que le rapport CO₂/CO (non mentionné dans de tableau ci-dessus).

10

15

20

Le schéma ainsi que le tableau représenté ci-après décrivent le cas d'un appareil de production de H₂ et CO basé sur une reformeur SMR alimenté en gaz naturel 1, un appareil d'épuration MDEA pour séparer le CO₂, et une boite froide BF pour effectuer la séparation entre H₂ et CO et éventuellement d'autres composants par distillation cryogénique.

Seul le cas de recycle de CO est présenté mais il est possible d'y substituer ou d'y associer aussi un recycle d'hydrogène (non-illustré) et/ou d'oxogas.

Dans le cas présenté, la production de CO est réduite de 100 à 35%, tout en essayant de maintenir la production d' H_2 la plus élevée possible.

10

15

20

25

30

Dans le cas de base avec la production de CO correspondant à 100% (temps 1), les paramètres de réglage principaux sont les suivants :

- S/C du SMR = 1.5
- T four 950 °C
- Recycle de CO2 100 %
- Débit d'alimentation nominal du SMR = 100%

Pour ce cas, il n'y a aucun recyclage de monoxyde de carbone, d'hydrogène ou d'oxogas au niveau de la boîte froide.

Afin de réduire la production de CO, dans un premier temps (temps 2) le recyclage de CO₂ 2 est réduit, jusqu'à son arrêt complet (temps 3), avec un envoi simultané de monoxyde de carbone recyclé 6 d'en aval de la boite froide jusqu'en amont de la boîte froide pour être mélangé avec le gaz de synthèse 3. Le mélange est ensuite refroidi dans la boîte froide et séparé par distillation pour fournir les produits.

Aucun changement n'est fait sur les paramètres rapport S/C ou T four, seul le débit de d'alimentation 1 est réduit. On note ainsi une teneur en CO, H₂ et CH₄ constante pour le débit 4 envoyé dans la boîte froide, le débit traité 4 (constitué par le gaz de synthèse 3 mélangé avec le monoxyde de carbone recyclé 6) restant à peu près constant à l'entrée de la boite froide, alors que les teneurs en CO et H₂ du débit 3 à la sortie de la MDEA changent, donnant une réduction pour le contenu en CO et une augmentation pour le contenu en H₂, le débit produit par la MDEA changeant de façon marginale.

Dès que le recyclage de CO₂ est arrêté (temps 3), la réduction du débit de production de CO se poursuit en continuant d'augmenter le recyclage 6 de CO et en modifiant les autres paramètres tel que le rapport S/C et/ou la température du four et/ou le débit d'alimentation.

Les temps 4 à 7 représentent ces étapes supplémentaires.

On note ainsi une teneur en CO, H₂ et CH₄ à peu près constant du débit 4 à entrée de la boite froide BF par rapport au débit mesuré au temps 1, le débit traité baissant légèrement. Dans le même temps la teneur CO et H₂ et CH₄ du débit 3 ainsi que le débit 3 à la sortie de la MDEA changent, avec une réduction pour la teneur en CO et une augmentation pour les teneurs en H₂ et CH₄, le débit quant à lui diminue.

Le temps 8 est un point extrême où plus aucune modification (S/C, T four) n'est faite sur le reformeur à part la réduction du débit d'alimentation 1; conjointement le débit recyclé 6 de CO continu d'être augmenté afin de réduire la production.

L'installation selon l'invention comprend des moyens (non-illustrés) pour détecter la composition et le débit du au moins un gaz de recyclage 6 et du mélange d'alimentation 3. En les comparant, il est possible de régler le débit et la composition du mélange 4 rentrant dans l'unité de séparation, afin de permettre un fonctionnement stable même en cas de production basse.

5

10

L'installation comprend également des moyens (non-illustré) pour déclencher le recyclage du au moins un gaz de recyclage si le besoin de produit réduit en dessous d'un seuil et des moyens pour arrêter le recyclage du au moins un gaz de recyclage si le besoin du même produit augmente au delà d'un seuil (du seuil).

1	(0 10		—т							
	<u>κ</u> <u>σ</u>		100 %	101 %	102 %	100 %	101 %	% 66	% 88	74 %
(8)	H ₂ envoyé client [mole/hr]		2091	2114	2136	2092	2102	2066	1845	1555
	Sc		100 %	95 %	85 %	71 %	26 %	49 %	42 %	35 %
E	CO envoyé client	[mole/hr]	709	650	009	200	400	350	300	250
9	CO recyclé rmole/hrl	[molecum]	0	29	109	209	309	359	409	459
(2)	BF CO CO Production recyclé [mole/hr] [mole/hr]		402	602	708	708	708	209	602	402
€	H ₂		68.5	68.7	69	68.2	68.7	9.89	8.99	63.7
4)	00 %		23	23	22.9	23.1	23.1	23.6	25.7	29
4	CH ₄		8.5	8.3	8.2	8.8	8.2	7.8	7.6	7.2
(4)	Alimentation BF [mole/hr]		3177	3173	3191	3162	3155	3105	2847	2516
(3)	7 [%]		68.5	70	71.4	73	76.1	77.6	78	78
(3)	00 [%]		23	21.6	20.2	17.7	14.8	13.6	13.2	13.2
(6)	CH4		8.5	8.5	8.5	9.4	1.6	8.8	8.8	8.8
(3)	Sortie	[°C] [mole/hr] [mole/hr]	3178	3144	3083	2954	2847	2746	2438	2058
(2)	CO ₂ recyclé	[mole/hr]	90.9	4	0	0	0	0	0	0
) <u>.</u> 9	ຼົ	950	950	950	920	880	860	850	850
	S/S		1.5	1.5	1.5	2	2.9	3.4	3.5	3.5
(1)	Gaz à Fraiter CH4	[mole/hr]	1000	980	970	942	006	865	770	650
			-	2	က	4	5	ဖ	7	∞

\ ...\

. •

		т —	_										
	Rapport CO produit	100%	%02	61%	40%	23%		Rapport CO produit	100%	%02	61%	25%	23%
(7)	CO envoyé client [mole/hr]	602	496	434	281	162	(7)	CO envoyé client [mole/hr]	402	496	432	177	162
	Mise à l'air CO [mole/hr]	0	0	0	0	119	(9)	CO recyclé [mole/hr]	0	0	84	180	272
(5)	BF CO Production [mole/hr]	402	496	434	281	281	(2)	BF CO % CO % H2 Production [mole/hr]	602	496	513	357	434
<u></u>	% T	68.5	68.5	71.4	75.5	75.5	4	% H2	68.5	68.5	68.9	69.2	64.7
9	% %	23	23	20.2	18	8	<u>4</u>	000	23	23	23	23	28
(4)	% CH4	8.5	8.5	8.5	6.5	6.5	4)	% CH4	8.5	8.5	8.2	7.8	7.3
(4)	Rapport Alim. BF par rapport à 1	100%	%02	%02	51%	51%	(4)		100%	%02	73%	20%	20%
(4)	% Alimentation H2 BF [mole/hr]	3177	2224	2224	1614	1614	(4)	Alimentation Rapport BF [mole/hr] Alim. BF	3177	2224	2305	1604	1602
(3)	% H2	68.5	68.5	71.4	75.5	75.5	(3)	% H2	68.5	68.5	71.4	82	78
(3)	00%	23	23	20.2	18	18	(3)	% 00	23	23	20.2	13.2	13.2
(3)	% CH4	8.5	8.5	8.5	6.5	6.5	(3)	% CH4	8.5	8.5	8.5	8.8	8.8
(3)	Sortie MDEA [mole/hr]	3178	2224	2224	1615	1615	(3)	Sortie MDEA [mole/hr]	3178	2224	2224	1425	1330
	Carburant [mole/hr]	253	177	68.2	78	78		Carburant [mole/hr]	253	177	68.2	19	17
(2)	CO ₂ recyclé [mole/hr]	6.06	63.6	0	0	0	(2)	CO ₂ recyclé [mole/hr]	6.06	63.6	0	0	0
	T four	920	950	950	920	920		T four	950	950	920	820	850
	Rapport T four S/C [°C]	1.5	1.5	1.5	2.5	2.5		Rapport T four	1.5	1.5	1.5	3.5	3.5
(5)	Gaz à traiter CH ₄ [mole/hr]	1000	200	200	475	475	(1)	Gaz à traiter CH ₄ [mole/hr]	1000	200	200	450	420
Sans		-	2	ဧ	4	5		Avec	-	2	ဧ	4	ß

-

Le débit de carburant décrit correspond à la portion du gaz naturel qui sert au chauffage.

Sans l'invention, comme on le voit au point 5, on produit 23% du débit nominal, mais en mettant 119 mole/hr de CO à l'air, et en consommant 475 + 78 = 553 mole/hr de gaz naturel.

Avec l'invention au même point, on produit 23% du débit nominal, sans mettre à l'air et en consommant seulement 420 + 17 = 437 mole/hr de gaz naturel.

Par conséquent, à production égale vers le client avec invention, on consomme 26% de moins de CH₄ que sans l'invention.

10

5

10

15

20

25

30

REVENDICATIONS

- Procédé pour la production de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation cryogénique comprenant les étapes de :
 - i) produire un mélange d'alimentation comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans un appareil de production (9);
 - ii) séparer le mélange d'alimentation (3) comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène par distillation cryogénique dans une unité de séparation (BF) comprenant au moins une colonne ;
 - iii) recueillir du monoxyde de carbone (7) et/ou de l'hydrogène (8) et/ou un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone de l'unité de séparation;
 - iv) selon un premier mode d'opération, envoyer une première quantité de mélange d'alimentation (3) à séparer à l'unité de séparation ;
 - v) selon le premier mode d'opération, produire une quantité d'un produit final pouvant être du monoxyde de carbone (7), de l'hydrogène (8) ou un mélange des deux ;
 - vi) selon un deuxième mode d'opération, envoyer une deuxième quantité de mélange d'alimentation (3) à séparer de l'appareil de production à l'unité de séparation, réduite par rapport à celle envoyée pendant le premier mode d'opération;
 - vii) selon le deuxième mode d'opération, produire une quantité du produit final (5, 8), réduite par rapport à celle produite pendant le premier mode d'opération ;
 - viii) selon le deuxième mode d'opération, dériver de l'unité de séparation au moins un gaz de recyclage (6) contenant du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène et/ou du méthane et ayant une composition différente de celle de la composition du mélange d'alimentation envoyé à l'unité de séparation selon le premier mode d'opération et envoyer au moins un gaz de recyclage à l'unité de séparation pour y être séparé et;

્રો

selon le deuxième mode d'opération, modifier le débit et la ix) composition du mélange d'alimentation (3) produit par l'appareil de production en fonction du débit et de la composition du au moins un gaz de recyclage.

5

2. Procédé selon la revendication 1 dans leguel le mélange d'alimentation (3) contient jusqu'à 10 % molaires de méthane et/ou jusqu'à 10 % molaires d'azote et/ou jusqu'à 10 % molaires d'autres impuretés.

10

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel un (le) gaz de recyclage (6) contient au minimum 5 % mol. de monoxyde de carbone.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel un (le) gaz de recyclage (6) contient au minimum 25% mol. d'hydrogène.

15

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins un gaz de recyclage (6) est recyclé uniquement pendant le deuxième mode d'opération quand le besoin d'un des produits (7, 8) tombe en dessous d'un seuil.

20

25

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la composition en monoxyde de carbone de la deuxième quantité de mélange d'alimentation baisse si le gaz de recyclage (6) est plus riche en monoxyde de carbone que la première quantité de mélange d'alimentation (3) et/ou de sorte que la composition en monoxyde de carbone de la deuxième quantité de mélange d'alimentation augmente si le gaz de recyclage est moins riche en monoxyde de carbone que la première quantité de mélange d'alimentation.

30

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition du mélange d'alimentation (3) produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte

que la composition en hydrogène de la deuxième quantité de mélange d'alimentation baisse si le gaz de recyclage est plus riche en hydrogène que la première quantité de mélange d'alimentation et/ou de sorte que la composition en hydrogène de la deuxième quantité de mélange d'alimentation augmente si le gaz de recyclage est moins riche en hydrogène que la première quantité de mélange d'alimentation.

5

10

25

Ø

- 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que le débit du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation ne diffère pas du débit envoyé pendant le premier mode de plus que 50%.
- 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la teneur en monoxyde de carbone du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation ne diffère pas la teneur en monoxyde de carbone du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation (BF) envoyé pendant le premier mode de + ou 5%.
 - 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération de sorte que la teneur en hydrogène du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation (BF) ne diffère pas la teneur en hydrogène du mélange d'alimentation rentrant dans l'unité de séparation envoyé pendant le premier mode d'opération de + ou 10%.
- 30 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition et/ou le débit du mélange d'alimentation produit par l'appareil de production (9) est modifiée pendant le deuxième mode d'opération en modifiant le fonctionnement de l'appareil de production.

12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel on modifie le fonctionnement de l'appareil de production (9) par les moyens suivants :

5

10

15

20

25

30

- i) en variant le rapport de vapeur carbone de l'alimentation de l'appareil de production dans le cas où l'appareil de production comprend un reformeur de méthane à la vapeur (SMR) et/ou
- ii) en variant la température d'opération d'au moins un élément de l'appareil, éventuellement la température de réaction du reformeur (SMR) et/ou
- iii) en variant le débit de dioxyde de carbone recyclé (2) d'un appareil d'épuration (MDEA) en dioxyde de carbone vers un reformeur (SMR) et/ou
- iv) en variant un débit (1) alimentant l'appareil de production et/ou
- vi) en variant le rapport oxygène / carbone de l'alimentation de l'appareil de production (dans le cas où l'appareil de production fonctionne par oxydation partielle).
- 13. Installation de production d'hydrogène et/ou de monoxyde de carbone et/ou d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, par séparation, par distillation cryogénique, d'un mélange d'alimentation contenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène comprenant un appareil de production (9) pour produire le mélange d'alimentation (3), des moyens pour envoyer le mélange d'alimentation à une unité de séparation (BF), des moyens pour recueillir de l'hydrogène (8) et/ou du monoxyde de carbone (7) et/ou un mélange des deux dérivés de l'unité de séparation comme produit(s), des moyens pour dériver au moins un gaz de recyclage (6) de l'unité de séparation, des moyens pour envoyer le gaz de recyclage en amont de l'unité de séparation pour être séparé avec le mélange d'alimentation provenant de l'appareil de production et des moyens pour modifier le débit et la composition du mélange d'alimentation en modifiant le fonctionnement de l'appareil de production en fonction du débit et de la composition du au moins un gaz de recyclage.

- 14. Installation selon la revendication 13 comprenant des moyens pour détecter la composition et le débit du au moins un gaz de recyclage et du mélange d'alimentation.
- 15. Installation selon l'une des revendications 13 et 14 comprenant des moyens pour déclencher le recyclage du au moins un gaz de recyclage (6° si le besoin de produit (5, 8) réduit en dessous d'un seuil et des moyens pour arrêter le recyclage du au moins un gaz de recyclage si le besoin du même produit augmente au delà d'un seuil (du seuil).

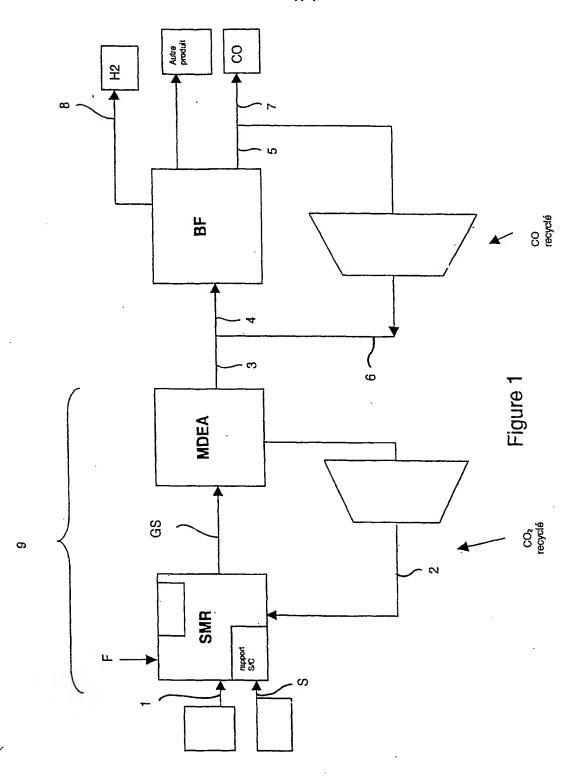
10

15

16. Installation selon l'une des revendications 13 à 15 dans laquelle l'unité de séparation (BF) contient une colonne de lavage au méthane et/ou une colonne de lavage à l'azote et/ou une colonne de lavage au monoxyde de carbone et/ou une colonne d'épuisement et/ou une colonne de distillation.

		*	
			2 (*)
			p
			\circ
Co.			
			ů.
	a.		
			\circ
			, * ·
			, 1

1/1



• • •	
()	
•	